

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年7月7日 (07.07.2005)

PCT

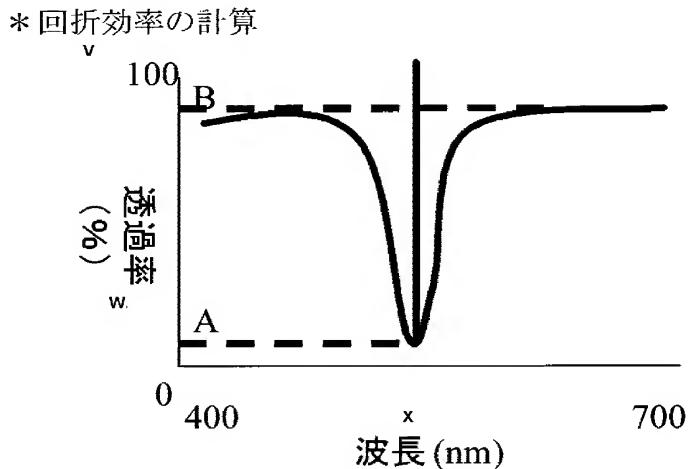
(10)国際公開番号
WO 2005/062134 A1

| | | |
|---|-----------------------------|---|
| (51) 国際特許分類 ⁷ : | G03H 1/02, G03F 7/004 | 1番 1号 Tokyo (JP). 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井一丁目 2番 3号 Okayama (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2004/019122 | (72) 発明者; および |
| (22) 国際出願日: | 2004年12月21日 (21.12.2004) | (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 前野 義人 (MAENO, Yoshihito) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 大滝 浩幸 (OHTAKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 吉原 俊夫 (YOSHIHARA, Toshio) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 井原 淳一郎 (IHARA, Junichiro) [JP/JP]; 〒7000907 岡山県岡山市下石井一丁目 2番 |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (76) (77) |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | (78) (79) |
| (30) 優先権データ: 特願 2003-425490 | 2003年12月22日 (22.12.2003) JP | (80) (81) |
| (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 | | (82) (83) |

/続葉有/

(54) Title: PHOTORESITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING

(54) 発明の名称: 体積型ホログラム記録用感光性組成物



V.. CALCULATION OF DIFFRACTION EFFICIENCY
W.. TRANSMITTANCE (%)
X.. WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A volume hologram recording material that has its composition regulated in compliance with a recording wavelength of visible region established individually and specifically, excelling in sensitivity or hologram recording performance. There is provided a photosensitive composition for volume hologram recording, comprising a photopolymerizable compound, a photopolymerization initiator and a sensitizing dye, characterized in that the maximum absorption wavelength of the sensitizing dye is deviated by 14 nm or more from a given volume hologram recording wavelength established within the visible region, and that the composition per se exhibits absorption at the volume hologram recording wavelength.

(57) 要約: 個別具体的に設定された可視領域の記録波長に合わせて組成を調整した、感度又はホログラム記録性能が良好な体積型ホログラム記録材料を提供する。光重合性化合物、光重合開始剤、

/続葉有/

WO 2005/062134 A1



3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).
 松井 文雄 (MATSUI, Fumio) [JP/JP]; 〒7000907 岡山
 県岡山市下石井一丁目 2番 3号 株式会社林原生物
 化学研究所内 Okayama (JP).

- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhiito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 16番 10号
 オークビル京橋 4階 東京セントラル特許事務所内
 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
 SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,
 BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
 BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
 IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
 OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

明 細 書

体積型ホログラム記録用感光性組成物

技術分野

[0001] 本発明は体積型ホログラムを記録するのに好適な感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] 体積型ホログラムは、コヒーレンス性(可干渉性)が高く波長が等しい物体光と参照光を干渉させて体積型ホログラム記録材料からなるホログラム記録部に入射し、物体に関する三次元情報を記録材料層の内部に干渉縞として記録することにより作製される。干渉縞は、例えば、干渉光の明暗部分に対応した屈折率変調として記録される。体積型ホログラムは、記録対象物を三次元で表現でき、高い回折効率、波長選択性を持つこと、高度な製造技術が必要であることなどから、例えば、意匠用途、セキュリティー用途、光学素子用途等の分野で幅広く利用されている。

体積型ホログラムを記録するための感光性組成物としては、古くは銀塩、重クロムゼラチン等の材料系があるが、これらの材料系ではホログラム記録性能は良好であるが、湿式現像を行うため作業が煩雑であること、保存安定性が劣ることなどから、量産には向いていない。

[0003] 乾式現像タイプのフォトポリマー材料は湿式現像の材料系と比べてホログラムの作製方法が簡便であり、近年その開発が進められている。乾式現像タイプとしては、デュポン社のオムニデックスシリーズが量産レベルで市販されている。この材料はラジカル重合モノマーとバインダー樹脂、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とし、ラジカル重合モノマーとバインダー樹脂の屈折率差を利用して体積型ホログラムを記録する(例えば特許文献1)。

また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば特許文献2では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリールフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、干渉露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定する。

[0004] また、カチオン重合を利用した材料系が、例えば特許文献3等に開示されている。

この材料系ではラジカル重合系における酸素阻害がないという利点がある。

体積型ホログラムの記録に使用されるコヒーレンス性が高い光源としては可視レーザー光が用いられる。この可視レーザー光による感光性を向上させるために、一般に体積型ホログラム記録材料には、可視レーザー光の波長に対して増感可能な、いわゆる増感色素が添加される。体積型ホログラムの記録に有用な増感色素としては、例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6等に記載されている色素が挙げられ、また、増感色素と光重合開始剤の組み合わせが、例えば、特許文献7、特許文献8等に記載されている。

[0005] しかしながら、干渉露光時の感度やホログラムの記録性は必ずしも予測通りにならず、個別具体的に採用した可視レーザー光を用いて実際にホログラム記録を行ってみなければ分からぬ場合がしばしばあるため、記録材料の選定や記録条件の設定に手間がかかる。

[0006] 特許文献1:特許第2664234号公報
特許文献2:特許第2873126号公報
特許文献3:米国特許第5759721号明細書
特許文献4:特開平5-27436号公報
特許文献5:特開平6-324615号公報
特許文献6:特開平7-281436号公報
特許文献7:特開平2000-109509号公報、
特許文献8:特開平2000-109510号公報
発明の開示
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記実状を考慮して成し遂げられたものであり、その目的は、個別具体的に設定された可視領域の記録波長に合わせて組成を調整した、感度又はホログラム記録性能が良好な体積型ホログラム記録材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光

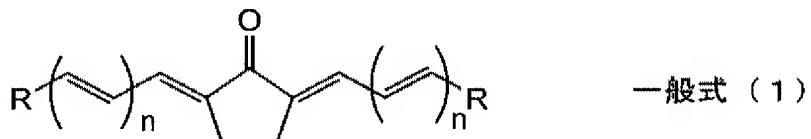
性組成物は、屈折率変調成分としての光重合性化合物、光重合開始剤、及び、前記光重合開始剤の可視領域波長に対する感度を増加させる増感色素を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記増感色素の最大吸収波長が可視領域内に設定された所定の体積型ホログラム記録波長に対して14nm以上乖離し、かつ、当該組成物自体は前記体積型ホログラム記録波長に吸収をもつことを特徴とする。

可視領域の記録波長を用いて干渉露光を行う時に、個別具体的に設定された記録波長に対して上記一定の関係を満たすようにホログラム記録用感光性組成物の組成を調整することによって、増感色素がもつ増感能力を充分に引き出すことができるので、良好な感度又はホログラム記録性能が得られる。

[0009] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物は、更にバインダー樹脂及び／又は熱硬化性化合物を含有していてもよい。該組成物にバインダー樹脂を配合することによって、乾式現像型のホログラム形成材料として利用しやすくなる。また、熱硬化性化合物を配合した体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部は、干渉露光後の加熱処理によって定着が行われ、且つ干渉露光時に生じる強酸によりカチオン重合性化合物が架橋し、屈折率が高くなり、屈折率変調が増強される。また、架橋構造となるため耐熱性、耐候性等の耐久性や機械強度を増大させる効果が高い。

[0010] 体積型ホログラム記録用感光性組成物の増感色素としては、下記一般式(1)で表されるシクロペンタノン骨格含有化合物を用いることが好ましい。

[0011] [化1]

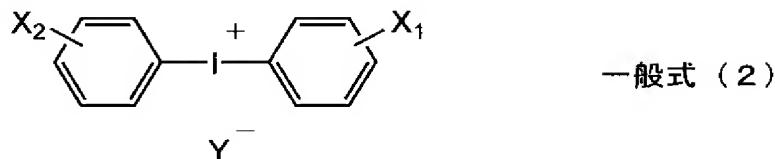


[0012] (式中、RはNxCyで表される炭素・窒素含有置換基であり、x=1~4、y=8~30で示される。但し、Rは、水素原子及び／又はハロゲン原子を含有していてもよい。nは0~3の整数である。)

[0013] また、光重合開始剤としては、下記一般式(2)で表されるジアリールヨードニウム骨

格を有する化合物を用いることが好ましい。

[0014] [化2]



[0015] (式中、 X_1 及び X_2 は夫々独立した炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20のアルコキシ基である。 Y^- は一価のアニオンである。)

[0016] また、光重合性化合物としては、光ラジカル重合性化合物及び光カチオン重合性化合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0017] また、上記体積型ホログラム記録用感光性組成物には、前記光重合性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分をさらに含有させてもよい。第一の屈折率変調成分としての前記光重合性化合物に、第二の屈折率変調成分を組み合わせると、露光時に体積排除効果により強露光部と弱露光部の屈折率差を増大させることができる。

[0018] 本発明の好ましい態様においては、514nm～560nmの領域内（緑領域内）に設定された所定の体積型ホログラム記録波長に対して、最大吸収波長が14nm以上乖離した増感色素を用いた体積型ホログラム記録用感光性組成物が提供される。この組成物は、緑色ホログラムを作製する場合に高い回折効率が得られる。

本発明の好ましい態様においては、上記体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いることによって、回折効率が80%以上の体積型ホログラムを得ることが可能である。

発明の効果

[0019] 本発明に係るホログラム記録用組成物及び該組成物を用いるホログラム記録方法によれば、可視領域の記録波長を用いて干渉露光を行う時に、個別具体的に設定された記録波長に対して上記一定の関係を満たすようにホログラム記録用組成物の組成を調整することによって、増感色素がもつ増感能力を充分に引き出すことができるので、良好な感度又はホログラム記録性能が得られる。

[0020] 本発明によれば、回折効率又は屈折率変調量 Δn を大きくすることができ、視覚的に明るい、優れたホログラムが形成され、例えば、回折効率が80%以上、好ましくは90%以上の体積型ホログラムを作製することが可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]回折効率の計算方法を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下において本発明を詳しく説明する。なお、本明細書中において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、(メタ)アクリルはアクリル及びメタクリルを表し、(メタ)アクリロイルはアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

[0023] 本発明により提供される体積型ホログラム記録用感光性組成物(以下において、「ホログラム記録用組成物」という場合がある。)は、必須成分として、屈折率変調成分としての光重合性化合物、光重合開始剤、及び、前記光重合開始剤の可視領域波長に対する感度を増加させる増感色素を含有する組成をもち、前記増感色素の最大吸収波長が可視領域内に設定された所定の体積型ホログラム記録波長に対して14nm以上乖離し、かつ、当該組成物自体は前記体積型ホログラム記録波長に吸収をもつことを特徴とする。

[0024] 干渉露光に使用するレーザー光の記録波長と、ホログラム記録用組成物に配合した増感色素の最大吸収波長とが一致していても、増感色素がもつ増感能力は充分に発揮されない。

これに対し本発明においては、可視領域の記録波長を用いて干渉露光を行う時に、個別具体的に設定された記録波長に対して上記一定の関係を満たすようにホログラム記録用組成物の組成を調整することによって、増感色素がもつ増感能力を充分に引き出すことができるので、良好な感度又はホログラム記録性能が得られる。

[0025] 従って、赤色(630～670nm)の領域内に設定された記録波長に対して、最大吸収波長が14nm以上乖離した増感色素を用いることにより、赤色のホログラムを作製するために適した組成物が得られ、緑色(514～560nm)の領域内に設定された記録波長に対して、最大吸収波長が14nm以上乖離した増感色素を用いることにより、緑色のホログラムを作製するために適した組成物が得られ、青色(420～488nm)の

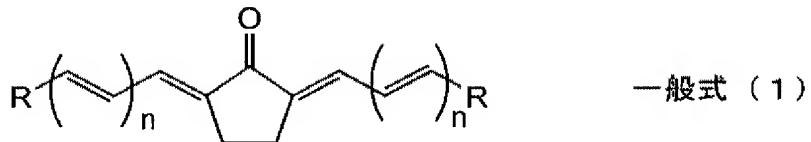
領域内に設定された記録波長に対して、最大吸収波長が14nm以上乖離した増感色素を用いることにより、青色のホログラムを作製するために適した組成物が得られる。

- [0026] 増感色素の最大吸収波長は、測定サンプルを調製するために増感色素を溶解する溶剤や測定サンプル中に共存する他の成分によってシフトする。従って本発明では、実際に調製したホログラム記録用組成物中での増感色素の最大吸収波長を測定する。ホログラム記録用組成物が溶剤を用いて塗工液の状態に調製されている場合には、ホログラム記録用組成物を乾燥させて溶剤を含有しない状態での増感色素の最大吸収波長を測定する。
- [0027] また、ホログラム記録用組成物の吸収波長も、該組成物を溶解する溶剤によってシフトする。従って、ホログラム記録用組成物が記録波長に吸収をもつことについても、溶剤を含有しない状態で確認する。
- [0028] 増感色素は、可視領域の波長を持つ記録光の照射エネルギーを光重合開始剤の活性化エネルギーに変換できるものの中から選ばれ、その最大吸収波長が個別具体的に採用された記録波長に対して、高波長側又は低波長側に14nm以上乖離しているものであれば特に限定されるものではない。
- [0029] なお、本発明のホログラム記録用組成物は、溶剤を含まない状態で組成物自体の吸収スペクトルを測定した時に記録波長に吸収をもつ必要がある。記録波長における組成物の吸収は、増感色素、光重合開始剤等の配合成分による吸収の総和であるが、増感色素の寄与が大きい場合が多い。従って、増感色素としては、記録波長での吸収をもつものが好ましく、吸収が大きいものほど好ましい。
- [0030] 増感色素としては、例えば、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、シクロペントナノ系色素、シクロヘキサンノノ系色素、チオピリリウム塩系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が挙げられる。
- [0031] シアニン、メロシアニン系色素の具体例としては、3, 3'-ジカルボキシエチル-2, 2'-チオシアニンブロミド、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2, 2'-キノシ

アニンブロミド、1, 3'-ジエチル-2, 2'-キノチアシアニヨージド、3-エチル-5-[
3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)エチリデン]-2-チオキソ-4-オキサゾリジ
ン等が挙げられる。

- [0032] クマリン、ケトクマリン系色素の具体例としては、3-(2'-ベンゾイミダゾール)-7-ジ
エチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カル
ボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)、3, 3'-カルボ
ニルビス(7-アセトキシクマリン)等が挙げられる。
- [0033] シクロヘキサン系色素の具体例としては、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデ
ン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサン、2
, 6-ビス(4-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4-ジエチル
アミノシンナミリデン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4-N-エチル-N-カルボメトキシ
メチルアミノベンジリデン)シクロヘキサン及びそのナトリウム塩、2, 6-ビス(4-N-
メチル-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4-N-エ
チル-N-クロロエチルアミノシンナミリデン)シクロヘキサン等が挙げられる。
- [0034] シクロペントノン系色素の具体例としては、2, 5-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデ
ン)シクロペントノン、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペントノン、2
, 5-ビス(4-ジブチルアミノベンジリデン)シクロペントノン、2, 5-ビス[(2, 3, 6, 7-
テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[i, j]キノリジン-9-イル)メチレン]シクロペントノン、2,
5-ビス[2-(1, 3, 3-トリメチル-1, 3-ジヒドロ-2(2H)-インドリニリデン)エチリデン
]シクロペントノン、2, 5-ビス[2-(1-エチル-2(1H)-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリ
デン)エチリデン]シクロペントノン、2, 5-ビス(4-ジメチルアミノシンナミリデン)シク
ロペントノン、2, 5-ビス(4-N-エチル-N-カルボメトキシメチルアミノベンジリデン)
シクロペントノン及びそのナトリウム塩、2, 5-ビス(4-N-メチル-N-シアノエチルア
ミノベンジリデン)シクロペントノン、2, 5-ビス(4-N-エチル-N-クロロエチルアミノ
シンナミリデン)シクロペントノン等が挙げられる。
- [0035] 特に、シクロペントノン系色素として、下記一般式(1)で表されるシクロペントノン骨
格含有化合物が好ましい。

[0036] [化3]



[0037] (式中、RはNxCyで表される炭素・窒素含有置換基であり、x=1～4、y=8～30の整数で示される。但し、前記Rは、水素原子及び／又はハロゲン原子を含有してもよい。nは0～3の整数である。)

[0038] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、2, 5-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロペントナノン、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペントナノン、2, 5-ビス(4-ジブチルアミノベンジリデン)シクロペントナノン、2, 5-ビス[(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[i, j]キノリジン-9-イル)メチレン]シクロペントナノン、2, 5-ビス[2-(1, 3, 3-トリメチル-1, 3-ジヒドロ-2(2H)-インドリニリデン)エチリデン]シクロペントナノン、2, 5-ビス[2-(1-エチル-2(1H)-ナフト[1, 2-d]チアゾリニリデン)エチリデン]シクロペントナノン、2, 5-ビス[4-(ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペントナノン、2, 5-ビス[4-N-エチル-N-カルボメトキシメチルアミノベンジリデン]シクロペントナノン及びそのナトリウム塩、2, 5-ビス(4-N-メチル-N-シアノエチルアミノベンジリデン)シクロペントナノン、2, 5-ビス(4-N-エチル-N-クロロエチルアミノシンナミリデン)シクロペントナノン等が挙げられる。

ただし、好適な増感色素は、これらに限定されるものではない。

[0039] 光学素子のような高透明性が要求される用途の体積ホログラムを作製する場合には、ホログラム記録後の後工程、或いは、加熱や紫外線照射等の後処理により分解或いは構造変化を生じて透明になる増感色素を用いることが好ましい。後工程又は後処理において透明にできる色素としては、シアニン系色素、メロシアニン系色素、クマリン系色素、ケトクマリン系色素、シクロペントナノン系色素が挙げられる。

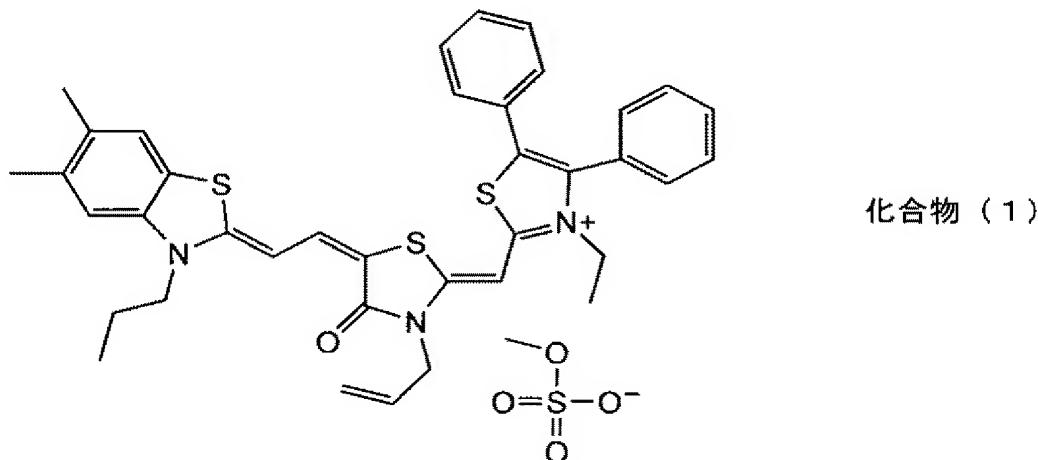
ここで、透明とは、ホログラム記録部以外の領域において目視で透明であること、又は、可視領域(波長400～700nm)の透過率が60%以上であることをいう。

[0040] 上述したように、増感色素は、その最大吸収波長が個別具体的に採用された可視領域の記録波長に対して、高波長側又は低波長側に14nm以上乖離しているもので

あれば特に限定されずに用いることができるが、記録波長との関係で感度向上の高い化合物を選び用いることが特に好ましい。

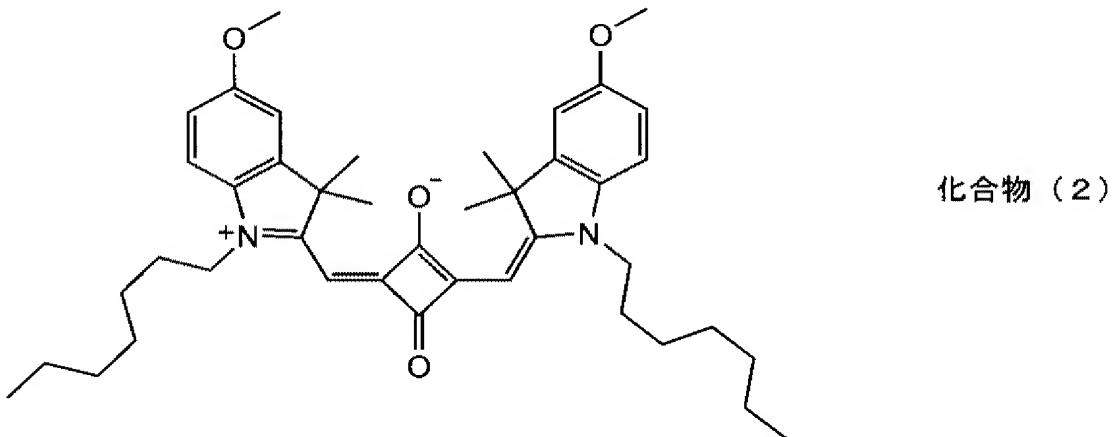
[0041] 例えば、赤色の記録波長としては647. 1nm又は633nmがしばしば用いられるが、このような赤色の記録波長を用いる場合には、特に、下記化合物(1)又は(2)を用いることが感度向上の点から好ましい。

[0042] [化4]



[0043] 化学名:2-[[3-アリル-5-[2-(5, 6-ジメチル-3-プロピル-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]-3-エチル-4, 5-ジフェニルチアゾリウム メチルサルフェート
((株)林原生物化学研究所製)

[0044] [化5]

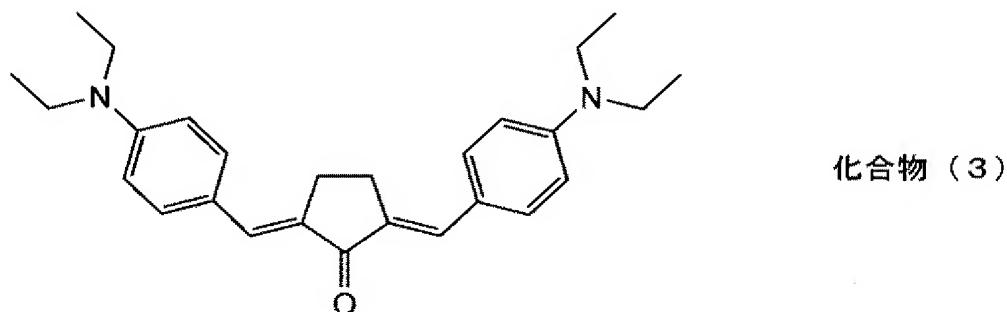


[0045] 化学名:1-ヘプチル-2-[3-(1-ヘプチル-5-メトキシ-3, 3-ジメチル-1, 3-ジ

ヒドロインドール-2-イリデンメチル)-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテニリデンメチル]-5-メトキシ-3, 3-ジメチル-3H-インドリウム インナーソルト
 ((株)林原生物化学研究所製)

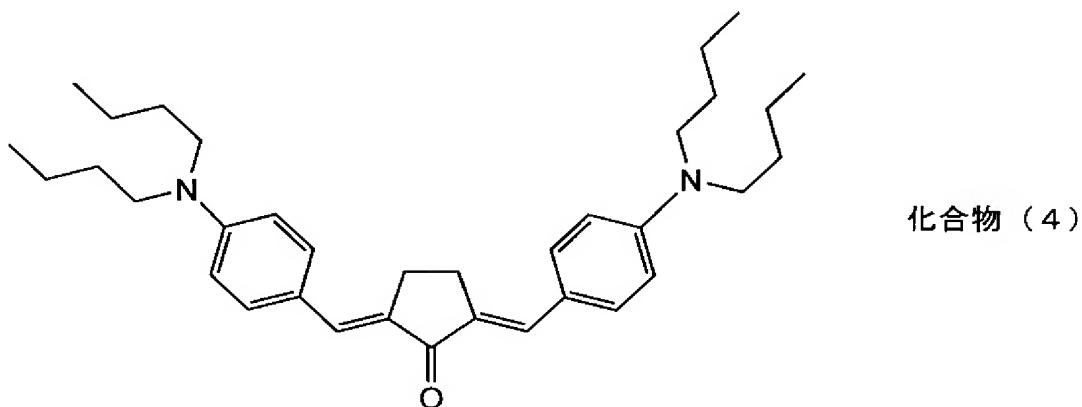
[0046] また、緑色の記録波長としては532nm、514. 5nm、553nm又は560nmのいずれかがしばしば用いられるが、このような緑色の記録波長で干渉露光を行う場合には、上記一般式(1)で表されるシクロペントノン骨格含有化合物のうち、特に、下記化合物(3)又は(4)を用いることが感度向上の点から好ましい。

[0047] [化6]



[0048] 化学名:2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペントノン
 ((株)林原生物化学研究所製)

[0049] [化7]

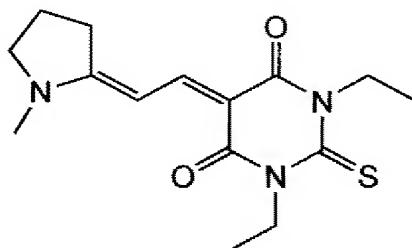


[0050] 化学名:2, 5-ビス(4-ジブチルアミノベンジリデン)シクロペントノン
 ((株)林原生物化学研究所製)

[0051] また、青色の記録波長としては458nm、476nm又は488nmのいずれかがしばし

ば用いられるが、このような青色の記録波長を用いる場合には、上記例示の色素のうち、特に、下記化合物(5)又は(6)を用いることが感度向上の点から好ましい。

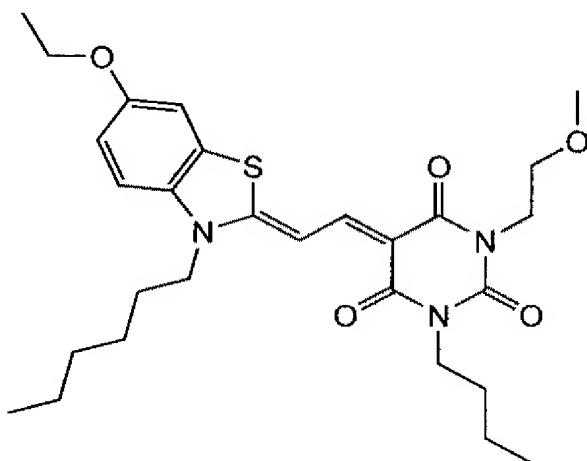
[0052] [化8]



化合物 (5)

[0053] 化学名:1, 3-ジエチル-5-[2-(1-メチルピロリジン-2-イリデン)-エチリデン]-2-チオキソジヒドロピリミジン-4, 6-ジオン
(株)林原生物化学研究所製)

[0054] [化9]



化合物 (6)

[0055] 化学名:1-ブチル-5-[2-(6-エトキシ-3-ヘキシル-3H-ベンゾチアゾール-2-イリデン)-エチリデン]-3-(2-メトキシエチル)-ピリミジン-2, 4, 6-トリオン
(株)林原生物化学研究所製)

[0056] 増感色素は、1種のみ使用しても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。

[0057] 光重合性化合物は、ホログラム記録用組成物からなるホログラム記録部に干渉露光を行った時に、拡散移動によって強露光部に高い濃度で偏在し、重合反応によつて固定される結果、強露光部において屈折率変調を引き起こす成分(屈折率変調成分)である。この屈折率変調により体積型ホログラムが記録される。

光重合性化合物としては、光照射によって重合又は二量化反応が進行し、且つ、ホログラム記録用組成物中で拡散移動できる化合物であれば使用可能であり、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、及び、光二量化を経て進行する重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。

- [0058] 光重合性化合物のうち、光ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性不飽和結合を持つ化合物が挙げられ、例えば、不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族骨格含有多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物、不飽和カルボン酸と芳香族骨格含有多価アミンとのアミド結合物が挙げられる。具体例として、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルのモノマーを挙げると、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブantanジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトルトリ(メタ)アクリレート、ソルビトルテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトルペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトルヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノールエトキシレートモノ(メタ)アクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチル(メタ)アクリレート、p-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAの(2-(メタ)アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(

1-ナフチルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、o-ビフェニルアクリレート、9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリエトキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アクリロキシジプロポキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アクリロキシエトキシ-3, 5-ジメチル)フルオレン、等が挙げられる。また、特開昭61-72748号公報に開示されている硫黄含有アクリル化合物を使用することもでき、例えば、4, 4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、4, 4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)-3, 3', 5, 5'-テトラブロモジフェニルケトン、2, 4-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルケトン、等が挙げられるが、例示したこれらに限定されるものではない。

[0059] また、光重合性化合物のうち、光カチオン重合性化合物としては、エポキシ環やオキセタン環に代表される環状エーテル類、チオエーテル類、ビニルエーテル類が挙げられる。具体例として、エポキシ環含有化合物を挙げると、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリシジルヘキサヒドロフレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド等が挙げられるが、例示したこれらに限定されるものではない。

[0060] また、光重合性化合物のうち、光アニオン重合性化合物としては、具体的には、電子吸引性を有するビニルモノマー、すなわち電子吸引性基を備え、当該電子吸引性基によりアニオン重合活性が高められたエチレン性二重結合を有するモノマーを用いることができ、そのようなモノマーには、ステレン、 α -シアノアクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリロニトリル等が該当する。また、環状エーテル類、ラクトン類、ラクタム類、環状ウレタン類、環状尿素類、環状シロキサン類などのように、アニオン触媒により開環重合し得る化学構造を有するモノマーも、アニオン重合性化合物として適宜使用することができる。

これらの光重合性化合物のうち、光ラジカル重合性化合物及び光カチオン重合性化合物は、入手できる化合物が多く、反応の制御も容易なので、好適に用いられる。

- [0061] 屈折率及び光重合反応に伴う拡散移動速度が異なる2種以上の屈折率変調成分を含有するホログラム記録材料に干渉露光を行うと、強露光部では光重合反応に伴う拡散移動速度が速い屈折率変調成分の重合反応が優先的に進行して、拡散移動速度が速い屈折率変調成分の濃度が上がると同時に、光重合反応に伴う拡散移動速度が遅い屈折率変調成分は強露光部から追い出されて弱露光部に拡散移動し、そこで重合して固定される。その結果、種類が異なる屈折率変調成分各々の屈折率に基づいて強露光部と弱露光部の間で屈折率差が生じる。これが体積排除効果である。この屈折率差が大きいほど回折効率が向上し、明るいホログラムを得ることができる。
- [0062] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物には、このような体積排除効果によって回折効率を大きくすることを目的として、前記光重合性化合物に対して屈折率の差があり、且つ、干渉露光時に体積排除効果により強露光部への第一の屈折率変調成分の分布、或いは、強露光部と弱露光部の屈折率差を増大させる第二の屈折率変調成分を配合してもよい。
- [0063] ここで、第一の屈折率変調成分としての光重合性化合物が高屈折率型の屈折率変調成分である場合には、強露光部では光重合性化合物が拡散移動して集中し高屈折率化し、弱露光部では強露光部から追い出され拡散移動した第二の屈折率変調成分が集中して低屈折率化する。一方、第一の屈折率変調成分としての光重合性化合物が低屈折率型の屈折率変調成分である場合には、前記の場合とは逆に、強露光部では光重合性化合物の濃度上昇によって低屈折率化し、弱露光部では第二の屈折率変調成分の濃度上昇によって高屈折率化する。
- [0064] 第二の屈折率変調成分は、第一の屈折率変調成分としての光重合性化合物の偏在により生じる屈折率分布を助長するためのものであるから、もし第二の屈折率変調成分とバインダー樹脂を併用する場合には、第二の屈折率変調成分としては、第一の屈折率変調成分としての光重合性化合物とバインダー樹脂の間に成立している大小関係と同じ傾向の大小関係を有するものを選択する。すなわち、第一の屈折率変

調成分である光重合性化合物が高屈折率型の場合には、第二の屈折率変調成分とバインダー樹脂は、該光重合性化合物よりも屈折率の低いものを用いる。一方、第一の屈折率変調成分である光重合性化合物が低屈折率型の場合には、第二の屈折率変調成分とバインダー樹脂は、該光重合性化合物よりも屈折率の高いものを用いる。第二の屈折率変調成分は、第一の屈折率変調成分として用いられる光重合性化合物との屈折率差が出来るだけ大きいものが好ましい。

- [0065] 第二の屈折率変調成分としては、前記光重合性化合物の中から、第一の屈折率変調成分として用いられる光重合性化合物との屈折率差があり、かつ、それよりも重合速度が遅いものであれば使用可能である。この場合、両方とも同じ反応形式、例えば光ラジカル重合性のような場合であってもよいし、異なる反応形式、例えば一方が光ラジカル重合性で他方が光カチオン重合性のような場合であってもよい。光カチオン重合性化合物は通常、光ラジカル重合性化合物よりも重合速度が遅いので、第一の屈折率変調成分として光ラジカル重合性化合物を用い、第二の屈折率変調成分として光カチオン重合性化合物を用いる組み合わせが好適である。
- [0066] また、本発明のホログラム記録用組成物には、第二の屈折率変調成分として、第一の屈折率変調成分である光重合性化合物に対して屈折率の差がある金属微粒子を配合してもよい。

金属微粒子としては、体積型ホログラム記録材料層中で拡散移動できる化合物であり、光重合性化合物の屈折率と差があるものであれば、非反応性の金属微粒子であっても良いし、粒子表面に光重合反応性基又はその他の反応性基を導入した重合反応性金属微粒子であってもよい。

- [0067] ホログラム記録用組成物層中における拡散移動性の点から、金属微粒子の粒径は、ホログラム記録波長以下であることが好ましく、具体的には1～700nm、特に5～50nmであることが好ましい。非光重合反応性金属微粒子としては、例えば、チタニア、ジルコニア、亜鉛、インジウム、スズ等が挙げられる。
- [0068] 金属微粒子に光重合反応性基を導入する方法としては、光重合反応性を有するカップリング剤を用いて、乾式法、湿式法、ブレンド法等の表面処理により、金属微粒子表面へのカップリング処理する方法等が挙げられる。また、光重合反応性基を導

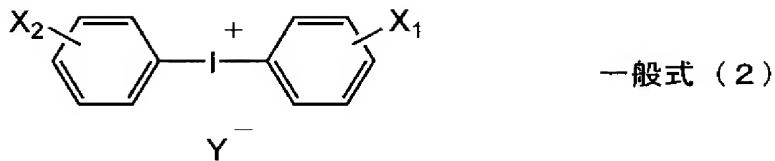
入する金属微粒子としては、例えば、上記したようなチタニア、ジルコニア、亜鉛、インジウム、スズ等が挙げられる。導入する光重合反応性基は、光重合性化合物がもつものと同様の重合性反応基、すなわち、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、及び、光二量化を経て進行する重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。

- [0069] 光重合開始剤は、光重合性化合物の反応形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、光アニオン重合開始剤等の中から適宜選択して用いる。
- [0070] 光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミニート錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1, 3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ビス(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0071] 光カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、さらに具体的には、ベンゾイントシレート、2, 5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシフタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0072] 光ラジカル重合開始剤としても、光カチオン重合開始剤としても用いられるものとし

では、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、プロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン等の2, 4, 6-置換-1, 3, 5トリアジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0073] このような光ラジカル重合、光カチオン重合のいずれにも機能する開始剤を用いる場合には、ホログラム記録用組成物に光重合開始剤を一種のみ配合し、光重合性化合物としては光ラジカル重合性化合物と光カチオン重合性化合物とを組み合わせて配合してもよい。
- [0074] 光アニオン重合開始剤としては、例えば紫外線照射によりアミンを発生する化合物、より具体的には、1, 10-ジアミノデカンや4, 4'-トリメチレンジピペリジン、カルバメート類及びその誘導体、コバルト-アミン錯体類、アミノオキシイミノ類、アンモニウムボレート類等を例示することができ、市販品としては、みどり化学(株)製NBC-101がある。
- [0075] 光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより開始剤が容易に分解されるので好ましい。
- [0076] 増感色素として前記一般式(1)で表されるシクロペンタノン骨格含有化合物を用いる場合には、上記例示の中ではジアリールヨードニウム塩、特に下記一般式(2)で表されるジアリールヨードニウム骨格を有する化合物を組み合わせることによって感度向上効果が高いので好ましい。

[0077] [化10]



[0078] (式中、 X_1 及び X_2 は夫々独立した炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20のアルコキシ基である。 Y^- は一価のアニオンである。)

[0079] ここで、 X_1 及び X_2 の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、t-ブチル、F、Cl、Br、又はメトキシ基等が挙げられる。また、一価のアニオンである Y^- は、カウンターアイオンとして機能するものであればよく、具体的には、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 AsF_6^- 、又は $(C_6F_5)_4B^-$ 等を例示できる。

[0080] 本発明のホログラム記録用組成物には、バインダー樹脂を配合してもよい。バインダー樹脂を配合することによって、基板上に非流動性の体積型ホログラム記録層を形成することが容易となり、乾式現像型のホログラム形成材料として利用される。

[0081] なお、本発明のホログラム記録用組成物にバインダー樹脂を配合しないために流动性が高すぎる場合には、ガラス等の透明基板の間に封入する等の適切な方法でホログラム記録用組成物の層を形成し、干渉露光し、さらに必要に応じて光又は熱硬化又はその他の反応により硬化させることによって、体積型ホログラムを記録することが可能である。

[0082] 回折効率を大きくするためには、屈折率変調成分である光重合性化合物との屈折率差が大きいバインダー樹脂を使用することが好ましい。この回折効率が大きい程、視覚的に明るい、優れたホログラムとなる。

[0083] また、バインダー樹脂は、重合反応性があるものであっても、重合反応性がないものであってもよいが、重合反応性がある場合には、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラム記録用感光性媒体や体積型ホログラムの強度、耐熱性等の膜物性が向上するので好ましい。

[0084] バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂を使用することができ、具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポ

リイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロprene、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、ステレンと無水マレイン酸の共重合体又はその半エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、又はそれらの混合物を用いることができる。

[0085] 重合反応性があるバインダー樹脂としては、ゾルゲル反応を利用した有機-無機ハイブリッド樹脂や、オリゴマータイプの熱硬化性樹脂等の熱硬化性化合物を使用することができる。

有機-無機ハイブリッド樹脂としては、例えば、下記一般式(3)で表される重合性基を有する有機金属化合物とビニルモノマーの共重合体等の有機-無機ハイブリッドポリマーが挙げられる。



(上記式中、MはSi、Ti、Zr、Zn、In、Sn、Al、Se等の金属、Rは炭素数1～10のビニル基又は(メタ)アクリロイル基、R'は、炭素数1～10のアルキル基を表し、m+nは金属Mの価数である。)

[0086] 金属原子MがSiである場合の化合物例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリアリルオキシシラン、ビニルテトラエトキシシラン、ビニルテトラメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシラン等が挙げられる。

[0087] 有機-無機ハイブリッドポリマーに用いるビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル類が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0088] また、有機-無機ハイブリッド樹脂の中でも下記一般式(4)で表わされる有機金属化合物は、すでに高分子化している上記有機-無機ハイブリッドポリマーよりも分子量が小さく、架橋密度を高める効果が大きいため、バインダー樹脂と光重合性化合物との屈折率差をさらに大きくするために特に有効である。



(上記式中、M'はTi、Zr、Zn、In、Sn、Al、Se等の金属、R"は炭素数1～10のアルキル基を表し、n'は金属M'の価数である。)

- [0089] 一般式(4)で表わされる有機金属化合物を体積型ホログラム記録用感光性組成物に添加すると、水、酸触媒の存在下でゾルゲル反応により、上記バインダー樹脂と共にネットワーク構造を形成するため、バインダーの屈折率を上げるだけでなく、膜の強靭性、耐熱性を向上させる効果もある。バインダー樹脂と光重合性化合物との屈折率差を上げるために、金属M'としては、出来るだけ屈折率が高いものを用いるのが好ましい。
- [0090] オリゴマータイプの熱硬化性樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ノボラック、o-クレゾールノボラック、p-アルキルフェノールノボラック等の各種フェノール化合物とエピクロロヒドリンとの縮合反応により生成される熱硬化性エポキシ化合物を用いることができる。
- 熱硬化性エポキシ化合物は、架橋結合を形成するオリゴマーなのでバインダーとして機能するが、それに加えて、光カチオン重合反応性をもち組成物中で拡散移動できる分子サイズでもあるので、第二の屈折率変調成分としても機能する。従って、熱硬化性エポキシ化合物は、他のバインダー樹脂に代えて又は他のバインダー樹脂と共にホログラム記録用組成物に配合することができる。
- [0091] 热硬化性エポキシ化合物を配合した体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部は、干渉露光後の加熱処理によって定着が行われ、且つ干渉露光時に生じる強酸によりカチオン重合性化合物が架橋し、屈折率が高くなり、屈折率変調が増強される。また、架橋構造となるため耐熱性、耐候性等の耐久性や機械強度を増大させる効果が高い。
- [0092] バインダー樹脂として、光重合性化合物の光反応性基と共有結合を形成し得るバインダー樹脂を用いることは、さらに好ましい。この場合には、干渉露光を行った後、未反応の光重合性化合物や光重合性化合物の重合体を所定の反応形式によってバインダー樹脂と共有結合させることにより、光重合性化合物とバインダー樹脂の間に安定な結合が生じ、膜強度、耐熱性、ホログラムの定着性等に優れたホログラム層が得られる。

- [0093] バインダー樹脂には、上記の共有結合を形成し得る官能基として、光重合性化合物の光反応性基と光反応又は熱重合可能な官能基を導入するのが好ましい。フォトポリマー型のホログラム記録材料からなるホログラム記録部は、干渉露光の工程後、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させるために全面均一の露光又は加熱をしばしば施される。バインダー樹脂の官能基が光重合性化合物の光重合性基と光重合又は熱重合可能な場合には、干渉露光後に屈折率変調を促進し或いはホログラムを固定するためにホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を全面的に露光又は加熱する工程と、ホログラム記録部の膜強度や耐久性を向上させるためにバインダー樹脂と光重合性化合物又はその重合体とを共重合させる工程を、共通の反応形式で一工程にまとめることができるので好ましい。
- [0094] 特に好ましくは、バインダー樹脂には、光重合性化合物の光反応性基と光重合可能な官能基を導入する。例えば、光重合性化合物が光反応性基として付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する場合は、バインダー樹脂にも同様にアクリロイル基やメタクリロイル基などの付加重合可能なエチレン性不飽和結合(好ましくはエチレン性二重結合)を有するものを使用する。また、光重合性化合物がエポキシ基等の光カチオン重合性基を有する場合は、バインダー樹脂には干渉露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基を有するものを使用する。干渉露光時に光カチオン重合性基と重合可能な官能基には、エポキシ基やビニルエーテル基等の光カチオン重合性基それ自体の他に、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基が含まれる。
- [0095] 上記した特に好ましい組み合わせとする場合は、ホログラム記録部を干渉露光する時に、強露光部において光重合性化合物は、隣接する光重合性化合物と重合するだけでなく、周囲のバインダー樹脂とも重合するので、反応性が大きくなつて干渉露光の感度及び屈折率変調量が向上するという効果もある。この場合も、干渉露光後は一般的な全面均一の露光又は加熱を行うことによって、屈折率変調を促進し或いは重合反応を完結させてホログラムを形成すると共に、バインダー樹脂と光重合性化合物の共有結合をさらに進行させて優れた膜強度と耐熱性等の膜物性をホログラム記録材料層にもたらす、という効果がある。

バインダー樹脂としては、上記例示の材料を含む種々のものの中から1種のみ選んで使用しても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。

[0096] 本発明のホログラム記録用組成物がバインダー樹脂を含有する場合には、増感色素は、バインダー樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、さらに好ましくは0.01～2質量部の割合で使用される。

光重合性化合物は、バインダー樹脂100質量部に対して好ましくは10～1000質量部、さらに好ましくは10～100質量部の割合で使用される。

光重合開始剤は、バインダー樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部、さらに好ましくは5～15質量部の割合で使用される。

熱硬化性エポキシ化合物は、バインダー樹脂100質量部に対して好ましくは10～300質量部、さらに好ましくは70～150質量部の割合で使用される。

[0097] なお、本発明のホログラム記録用組成物がバインダー樹脂を含有しない場合には、増感色素、光重合性化合物、光重合開始剤及び熱硬化性エポキシ化合物の配合量は、バインダー樹脂100質量部を基準とする各成分の上記配合量の範囲とすればよい。

また、ホログラム記録用組成物には、上記成分の他に、可塑剤、粘着性制御剤(粘着付与剤)、酸化防止剤等の各種添加剤を、目的に応じて適宜配合してもよい。

[0098] 上記したような各成分を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤に溶解することにより、本発明のホログラム記録用組成物としての塗布液を調製することができる。ただし、溶剤以外の配合成分も常温で液状の場合には、塗工溶剤の使用量を減らすことができ、塗工溶剤が全く必要ない場合もある。

[0099] 上記塗布液を、スピンドルコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、バーコーティング等の方法により基材フィルム等の適切な支持体に塗布し、乾燥させることによって体積型ホログラム記録用感光性組成物からなる層(以下、ホログラム記録用組成物層、と

いうことがある。)が形成され、体積型ホログラム記録用感光性媒体が得られる。ホログラム記録用組成物層の厚みは1~100 μm 、好ましくは2~40 μm とするのが良い。

- [0100] また、ホログラム記録用組成物の流動性が高い場合には、支持体と透明基板やプラスチックフィルム等の透明な被覆材料を対向させて形成した空隙の間に、該ホログラム記録用組成物を封入することにより、ホログラム記録部を形成しても良い。
- [0101] 体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材フィルムとしては、透明性を有するものであり、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては通常2~200 μm 、好ましくは10~50 μm である。
- [0102] 乾燥後のホログラム記録用組成物層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記基材フィルムで例示されているフィルムをラミネートすることができる。この場合、ラミネートフィルムのホログラム記録用組成物層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理されていても良い。
- [0103] こうして得られた体積型ホログラム記録用感光性媒体は支持体上に、ホログラム記録用組成物からなるホログラム記録部を設けたものである。ホログラム記録部は、通常は一定の厚みを持つホログラム記録用組成物層であるが、ホログラム記録が可能な形態であればよく、形状や厚みに制限はなく、厚みが一定である必要はなく、上述したように流動状態の組成物を封入した形態であっても良い。
- [0104] 本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性媒体には、従来から知られている方法により干渉露光を行って体積型ホログラムを形成することが出来る。
例えば、必要に応じて、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録材料層に予め比較的弱い均一な光照射を行うことにより、光重合性化合物をある程度重

合させた後、ホログラム原版を向き合わせて密着させ、透明基材フィルム側から可視領域の記録光を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムが形成される。

可視領域でのコヒーレンス性の高い記録光の光源としては、可視レーザー光が好適であり、例えば、アルゴンイオンレーザー(458nm、488nm、514.5nm)、クリプトニイオンレーザー(647.1nm)、ヘリウム-ネオンイオンレーザー(633nm)、YAGレーザー(532nm)、Dyeレーザー(553nm)等からのレーザー光が使用される。

[0105] 本発明においては、体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録部の分光吸收特性を、個別具体的に設定された記録波長に合わせて調整する。すなわち、支持体上に上記本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物からなるホログラム記録部を設けた体積型ホログラム記録用感光性媒体と、該体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録部に可視領域内の所定の記録波長で干渉露光を行う光学系とを含み、前記ホログラム記録部に含有される増感色素の最大吸収波長が前記所定の記録波長に対して14nm以上乖離し、かつ、ホログラム記録部自体は前記所定の記録波長に吸収がある体積型ホログラム記録システムを構築することができる。

[0106] 本発明のホログラム記録用組成物を用いた場合の記録メカニズムは、従来から言われているメカニズムと基本的には同様であると考えられる。すなわち、ホログラム記録用組成物からなるホログラム記録部を干渉露光すると、該ホログラム記録部の光照射の強い部分において優先的に光重合が起こり、それに伴って光重合性化合物の濃度勾配ができ、弱露光部から強露光部に光重合性化合物の拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、光重合性化合物の疎密ができ、屈折率の差として現れる。

[0107] ここで、ホログラム記録用組成物がバインダー樹脂を含有する場合、ホログラム記録部を干渉露光すると、弱露光部ではバインダー樹脂に富み、バインダー樹脂そのものの屈折率に近づく。一方、強露光部では光重合性化合物又はその重合体に富み、光重合性化合物そのものの屈折率に近づく。従って、光重合性化合物の屈折率がバインダー樹脂よりも高い場合には、露光強度が強い部分ほど屈折率が高くなり、光重合性化合物の屈折率がバインダー樹脂よりも低い場合には、露光強度が強い部

分ほど屈折率が低くなる。この屈折率差が干渉縞となり、体積型ホログラムが形成される。

[0108] 本発明においては、このようなホログラム記録メカニズムにおいて、記録波長から色素の最大吸収波長が14nm以上乖離した増感色素を使用することによって、より効果的に開始剤へ活性化エネルギーを伝達しやすい適正なエネルギーレベルへと、増感色素が励起される可能性が飛躍的に向上するゆえに、優れた感度、ホログラム記録性能が得られると推測される。

この結果、回折効率を大きくすることができ、視覚的に明るい、優れたホログラムが形成される。

[0109] さらに干渉露光後、必要に応じて、ホログラム再生波長のチューニングや透過率曲線におけるピーク回折波長の広帯域化を目的とした膨潤処理、均一な光照射に全面露光、加熱処理の一つ以上を適宜の順序で行うことで、未反応の光重合性化合物の重合反応を促進し、さらに屈折率変調量(Δn)を大きくすることができると共に、光重合開始剤や増感色素を失活させて体積ホログラムの耐熱性、耐湿性等の耐久性が向上するので好ましい。

[0110] 干渉露光後の均一な光照射は、可視光領域である必要はなく紫外光でよく、例えば、超高压水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源を用いて、全露光量が通常、約 $0.1\text{--}10000\text{mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10\text{--}4000\text{mJ/cm}^2$ となるようを行う。

[0111] 干渉露光後に加熱処理を行う場合には、均一な光照射に代えて、又は、均一な光照射の前後に行う。加熱処理によって、相分離が促進されホログラム記録用感光性組成物中の未重合光反応性成分が拡散移動し、重合が完結するため、屈折率変調量(Δn)が増加、固定化される。また、溶媒が気化するため、屈折率変調量(Δn)がさらに増加し、且つ、紫外線全面露光と同様、体積ホログラムの耐熱性、耐湿性等の耐久性を向上することができる。加熱処理は、通常 $40^\circ\text{C}\text{--}150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40\text{--}100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、通常 $5\text{--}120$ 分間、好ましくは $5\text{--}30$ 分間行う。

[0112] このようにして、ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録部は干渉露光により干渉縞を生じてホログラムが形成され、体積型ホログラムが得られる。本発明によれ

ば、回折効率が80%以上、好ましくは90%以上の体積型ホログラムを作製することができる。

実施例

[0113] 次に本発明を実施例に基づき説明する。

1. 体積型ホログラムの作製

(実施例1)

(1) 体積型ホログラム記録用感光性組成物の調製

下記成分を混合し、体積型ホログラム記録用感光性組成物を得た。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100,000):100質量部
- ・9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製):80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製):5質量部
- ・2-[3-アリル-5-[2-(5,6-ジメチル-3-プロピル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)エチリデン]-4-オキソ-2-チアゾリジニリデン]メチル]-3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリウム メチルサルフェート(上記化合物(1)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):602.5nm):1質量部
- ・1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部
- ・トルエン:30質量部
- ・メチルエチルケトン:30質量部

[0114] (2) 体積型ホログラム記録用感光性媒体の作製

上記体積型ホログラム記録用感光性組成物を厚さ $50\mu m$ のポリエチレンテレフタレート(以下、PETとする)フィルム(商品名ルミラーT-60、東レ(株)製)上にバーコーターを使用して塗布し、乾燥時膜厚が $10\mu m$ のホログラム記録用組成物層を形成し、体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製した。

[0115] (3) 体積型ホログラムの作製

体積型ホログラム記録用感光性媒体のホログラム記録用組成物層側をミラーにラミ

ネートし、PETフィルム側から647. 1nmクリプトシオノンレーザー光を入射して干渉露光を行い、体積型ホログラムを記録した。

次いで、加熱及び紫外線照射により干渉縞を固定して、体積型ホログラムを得た。

[0116] (実施例2)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100, 000) : 100質量部
- 9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製) : 80質量部
- ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部
- 1-ヘプチル-2-[3-(1-ヘプチル-5-メトキシ-3, 3-ジメチル-1, 3-ジヒドロ-1-イソドール-2-イリデンメチル)-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテニリデンメチル]-5-メトキシ-3, 3-ジメチル-3H-インドリウム インナーソルト
(上記化合物(2)、(株)林原生物化学研究所製、 λ_{MAX} : 662nm) : 1質量部
- 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212) : 70質量部
- トルエン: 30質量部
- メチルエチルケトン: 30質量部

[0117] (実施例3)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を532nmYAGレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100, 000) : 100質量部
- 9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製) : 80質量部
- ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部

- ・2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペントノン(上記化合物(3)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):479. 5nm):1質量部
- ・1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部
- ・トルエン:30質量部
- ・メチルエチルケトン:30質量部

[0118] (実施例4)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を532nmYAGレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100, 000):100質量部
- ・9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製):80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製):5質量部
- ・2, 5-ビス(4-ジブチルアミノベンジリデン)シクロペントノン(上記化合物(4)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):483nm):1質量部
- ・1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部
- ・トルエン:30質量部
- ・メチルエチルケトン:30質量部

[0119] (実施例5)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を458nmアルゴンイオンレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100, 000):100質量部
- ・9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製

) : 80質量部

・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部

・1, 3-ジエチル-5-[2-(1-メチルピロリジン-2-イリデン)-エチリデン]-2-チオキソジヒドロピリミジン-4, 6-ジオン(上記化合物(5)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}) : 437. 5nm) : 1質量部

・1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212) : 70質量部

・トルエン : 30質量部

・メチルエチルケトン : 30質量部

[0120] (実施例6)

体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を458nmアルゴンイオンレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムを作製した。

<組成>

・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100, 000) : 100質量部

・9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製) : 80質量部

・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製) : 5質量部

・1-ブチル-5-[2-(6-エトキシ-3-ヘキシル-3H-ベンゾチアゾール-2-イリデン)-エチリデン]-3-(2-メトキシエチル)-ピリミジン-2, 4, 6-トリオン(上記化合物(6)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}) : 489. 5nm) : 1質量部

・1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212) : 70質量部

・トルエン : 30質量部

・メチルエチルケトン : 30質量部

[0121] (比較例1)

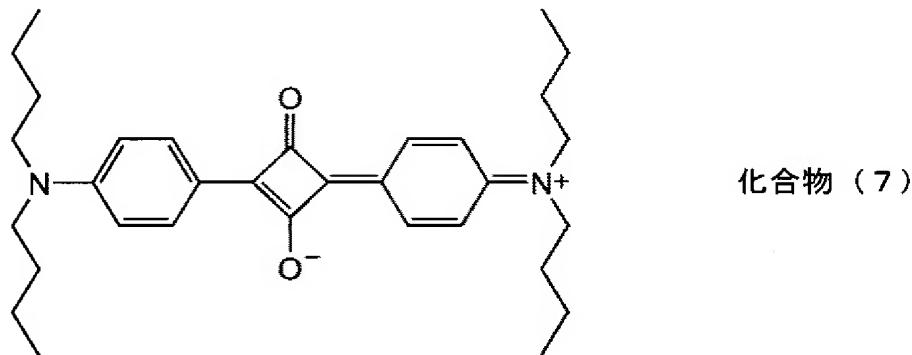
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を、下記の通り変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムの作製を試みた。しかし、増感色素によって

開始剤を記録に充分なだけ活性化することができなかつたため、光重合性化合物による干渉縞の記録が行なわれず、ホログラムを作製できなかつた。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100,000):100質量部
- ・9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製):80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製):5質量部
- ・ジブチル-{4-[3-(4-ジブチルアミノフェニル)-2-ヒドロキシ-4-オキソ-2-シクロブテニリデン]-シクロヘキサ-2,5-ジエニリデン}-アンモニウム インナーソルト(下記化合物(7)、(株)林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):649nm):1質量部

[0122] [化11]



[0123] ①1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部

- ・トルエン:30質量部
- ・メチルエチルケトン:30質量部

[0124] (比較例2)

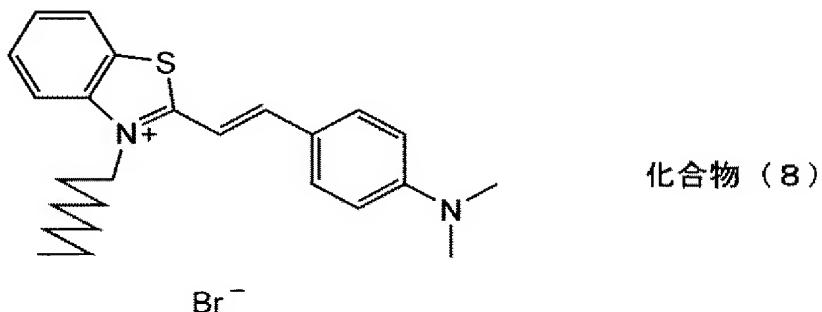
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を532nmYAGレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムの作製を試みた。しかし、増感色素によって開始剤を記録に充分なだけ活性化することができなかつたため、光重合性化合物による干渉縞の記録が行なわ

れず、ホログラムを作製できなかった。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100,000):100質量部
- ・9,9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製):80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製):5質量部
- ・2-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-ビニル]-3-オクチル-3-ベンゾチアゾリウムプロミド(下記化合物(8)、林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):528nm):1質量部

[0125] [化12]



[0126] ①,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部

- ・トルエン:30質量部
- ・メチルエチルケトン:30質量部

[0127] (比較例3)

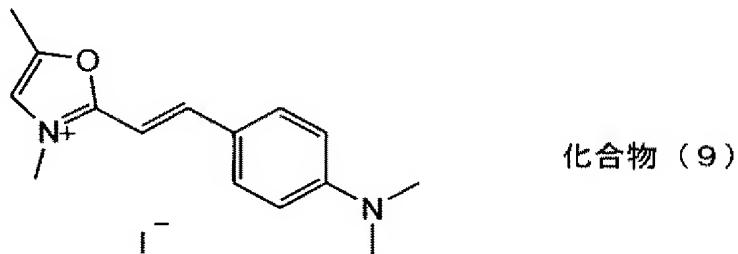
体積型ホログラム記録用感光性組成物の組成を下記の通り変更し、ホログラム記録の光源を458nmアルゴンイオンレーザー光に変更した以外は、実施例1と同様の条件で体積型ホログラムの作製を試みた。しかし、増感色素によって開始剤を記録に充分なだけ活性化することができなかつたため、光重合性化合物による干渉縞の記録が行なわれず、ホログラムを作製できなかつた。

<組成>

- ・ポリ酢酸ビニル(創和化学(株)製、重量平均分子量100,000):100質量部

- ・9, 9-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)フルオレン(BPEFA大阪ガス(株)製)
):80質量部
- ・ジアリールヨードニウム塩(商品名PI2074、ローディア製):5質量部
- ・2-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-ビニル]-3, 5-ジメチル-3-オキサゾリウム
ヨージド(下記化合物(9)、林原生物化学研究所製、最大吸収波長(λ_{MAX}):459nm):1質量部

[0128] [化13]



- [0129] •1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス製EX-212):70質量部
- ・トルエン:30質量部
 - ・メチルエチルケトン:30質量部

[0130] 2. ホログラム記録性能の評価

(1) 増感色素の最大吸収波長及び記録波長での組成物の吸収

増感色素の最大吸収波長は、各実施例・比較例で得られた体積型ホログラム記録用感光性組成物を、厚さ $50\mu m$ のPETフィルム(商品名ルミラーT-60、東レ(株)製)に塗布して乾燥時膜厚が $10\mu m$ のホログラム記録用組成物層を形成し、分光光度計(商品名UVPC-3100、(株)島津製作所製)を用いて測定した。同時に、ホログラム記録用組成物層が記録波長において吸収を持つことを確認した。

[0131] (2) 回折効率

分光光度計(商品名UVPC-3100、(株)島津製作所製)を用いて透過率を測定し、得られた分光透過率曲線におけるピーク透過率をA、ベース透過率をBとして(図1参照)、回折効率 $\eta = | A - B | / B$ を計算した。

[0132] (3) 評価結果

下記の第1表及び第2表に、各実施例・比較例で作製した体積ホログラムの回折効率を示すと共に、記録波長、増感色素、増感色素の最大吸収波長(λ_{MAX})、記録波長と λ_{MAX} の差、組成物の記録波長における吸収の有無を示す。

各実施例において、回折効率が大きい、明るいホログラムが得られた。一方、いずれの比較例においても増感色素によって開始剤を記録に充分なだけ活性化することができなかつたため、ホログラムを作製できなかつた。

[0133] [表1]

第1表

| | 記録波長 (nm) | 増感色素 | | 記録波長 と λ_{MAX} の差 |
|-------|--------------|--------|-----------------------------|------------------------------|
| | | 色素 | 最大吸収波長 λ_{MAX} (nm) | |
| 実施例 1 | 赤(647.1) | 化合物(1) | 602.5 | 44.6 |
| 実施例 2 | | 化合物(2) | 662 | 14.9 |
| 実施例 3 | 緑(532) | 化合物(3) | 479.5 | 52.5 |
| 実施例 4 | | 化合物(4) | 483 | 49 |
| 実施例 5 | 青(458) | 化合物(5) | 437.5 | 20.5 |
| 実施例 6 | | 化合物(6) | 489.5 | 31.5 |
| 比較例 1 | 赤(647.1) | 化合物(7) | 649 | 1.9 |
| 比較例 2 | 緑(532) | 化合物(8) | 528 | 4 |
| 比較例 3 | 青(458) | 化合物(9) | 459 | 1 |

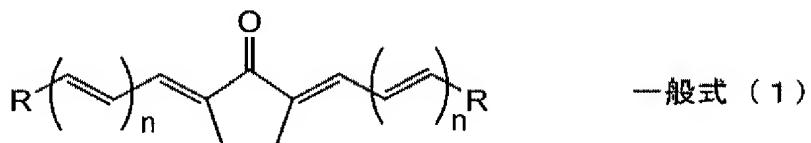
[0134] [表2]

第2表

| | ホログラム記録 の有無 | 回折効率 η (%) |
|-------|----------------|--------------------|
| 実施例 1 | ○ | 96 |
| 実施例 2 | ○ | 93 |
| 実施例 3 | ○ | 88 |
| 実施例 4 | ○ | 86 |
| 実施例 5 | ○ | 57 |
| 実施例 6 | ○ | 60 |
| 比較例 1 | × | — |
| 比較例 2 | × | — |
| 比較例 3 | × | — |

請求の範囲

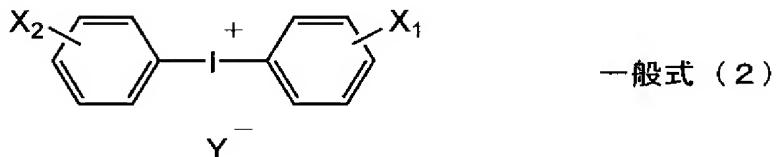
- [1] 屈折率変調成分としての光重合性化合物、光重合開始剤、及び、前記光重合開始剤の可視領域波長に対する感度を増加させる増感色素を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記増感色素の最大吸収波長が可視領域内に設定された所定の体積型ホログラム記録波長に対して14nm以上乖離し、かつ、当該組成物自体は前記体積型ホログラム記録波長に吸収をもつことを特徴とする、体積型ホログラム記録用感光性組成物。
- [2] 更にバインダー樹脂及び／又は熱硬化性化合物を含有することを特徴とする、請求項1に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。
- [3] 前記増感色素が、下記一般式(1)で表されるシクロペンタノン骨格含有化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。
。
- [化1]



(式中、RはNxCyで表される炭素・窒素含有置換基であり、x=1～4、y=8～30で示される。但し、Rは、水素原子及び／又はハロゲン原子を含有していてよい。nは0～3の整数である。)

- [4] 前記光重合開始剤が、下記一般式(2)で表されるジアリールヨードニウム骨格を有する化合物であることを特徴とする、請求項1乃至3いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

[化2]



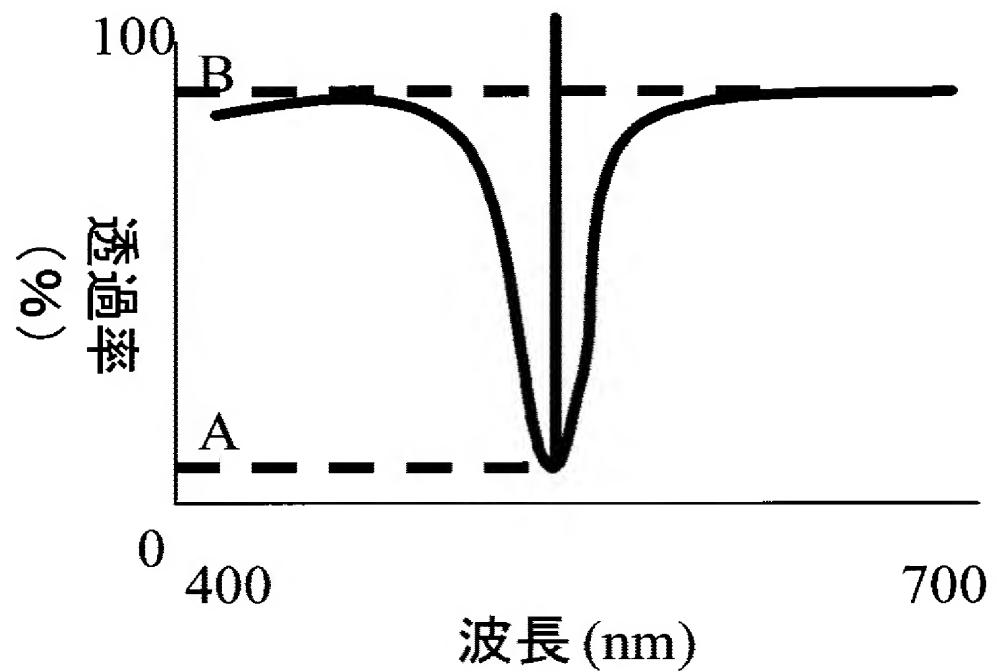
(式中、X₁及びX₂は夫々独立した炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン、炭素数1

～20のアルコキシ基である。Y⁻は、一価のアニオンである。)

- [5] 前記光重合性化合物が、光ラジカル重合性化合物及び光カチオン重合性化合物の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項1乃至4いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。
- [6] 前記光重合性化合物と屈折率が異なる第二の屈折率変調成分をさらに含有することを特徴とする、請求項1乃至5いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。
- [7] 前記増感色素の最大吸収波長が、514nm～560nmの領域内に設定された所定の体積型ホログラム記録波長に対して14nm以上乖離していることを特徴とする、請求項1乃至6いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。
- [8] 回折効率が80%以上の体積型ホログラムが得られることを特徴とする、請求項1乃至7いずれかに記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物。

[図1]

*回折効率の計算



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|--|
| International application No. PCT/JP2004/019122 |
|--|

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03H1/02, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03H1/02, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2000-47552 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 February, 2000 (18.02.00), Full text; all drawings (Family: none) | 1-8 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019122

The claimed invention is questionable in the following points.

(1) Claim 1 specifies that the maximum absorption wavelength of the sensitizing dye is deviated by 14 nm or more from a volume hologram recording wavelength established within the visible region. However, as described in, for example, Par. No. [0041] of JP 2002-328468 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), it is of common practice to match the maximum absorption wavelength of the sensitizing dye to the recording wavelength as perfectly as possible, and this is comprehensible from the viewpoint of the technical significance of sensitizing dye. While this invention is contradictory to the above common concept, the detailed description of the invention fails to provide satisfactory technical explanation for dealing with the contradiction. In particular, the upper limit of the degree of deviation is not specified, and it cannot be believed that even if there is a great deviation between the maximum absorption wavelength of the sensitizing dye and the recording wavelength, the activity of the sensitizing dye is exerted. Further, even when the degree of deviation is about 14 nm representing the lower limit, it cannot be believed at all that the expected effect is exerted irrespective of selection of any species of photopolymerization initiator and sensitizing dye as long as the requirement defined in the claim is satisfied (for example, in claim 1, the photopolymerization initiator and sensitizing dye are scarcely defined). Consequently, this invention is only supported by particular combinations of photopolymerizable compound, photopolymerization initiator, sensitizing dye and recording wavelength described in the Examples and cannot be stated as being expansible to the whole scope claimed.

(2) In claim 1, the photosensitive composition for volume hologram recording is defined as exhibiting absorption at recording wavelength. However, the technical significance of this definition is unclear.

Therefore, the claimed invention is not disclosed within the meaning of PCT Article 5 and supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, the scope of search has been limited to the contents of the Examples.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03H1/02, G03F7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 G03H1/02, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2000-47552 A (凸版印刷株式会社) 2000. 02. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-8 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山村 浩

2V 9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

請求の範囲に係る発明について、以下の点において疑問がある。

(1) 請求の範囲1においては、増感色素の最大吸収波長が、可視域内に設定された体積型ホログラム記録波長に対して、14nm以上乖離している点が特定されている。しかしながら、たとえば、JP 2002-328468 A (富士写真フィルム株式会社) の【0041】に記載されているように、増感色素の最大吸収波長を記録波長にできるだけあわせるようになることが通常であるし、増感色素の技術的意義からみても理解できるところである。本願は、かかる通常の考え方とは矛盾しているが、その矛盾点を解消できるだけの技術的説明が発明の詳細な説明において十分になされていない。特に、乖離の大きさの上限が特定されておらず、増感色素の最大吸収波長と記録波長とが大きく乖離していても増感色素としての作用を果たすとは考えられない。また、乖離の大きさが下限値である14nm程度であるとしても、光重合開始剤及び増感色素として、請求の範囲で特定された事項を満足するものであればどのようなものが選択されたとしても（たとえば請求の範囲1では、光重合開始剤及び増感色素は殆ど特定されていない）、所要の効果を奏すとも到底考えられない。以上のことからみて、本願に係る発明は、実施例において示された光重合性化合物、光重合開始剤、増感色素、記録波長の具体的な組み合わせについてのみ裏付けられており、請求の範囲の記載全体にまで拡張できるとはいえない。

(2) 請求の範囲1においては、体積型ホログラム記録用感光性組成物が、記録波長に吸収をもつことが特定されているが、かかる特定の技術的意義が不明である。

よって、請求の範囲に係る発明は、PCT 5条の意味での開示を欠き、また、PCT 6条の意味での裏付けを欠いている。

したがって、調査範囲は、実施例の内容に限定をしている。